Über Hexabromoseleneate und Selenhydrosol.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Ferdinand Engeroff
aus Darmstadt.

Druck von Robert Noske, Borna-Leipzig
Großbetrieb für Dissertationsdruck
1919.

Von der Fakultät angenommen am 20. Juli 1914.

Referent: Prof. Dr. W. Wislicenus.

Meinem lieben Vater
und dem Andenken meiner Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart ausgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn **Prof. Dr. A. Gutbier,**

fühle ich mich für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen zu aufrichtigem Danke verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Erster Teil.

Über einige neue Hexabromoseleneate . . 1

Experimenteller Teil:

I. Ausgangsmaterialien 7

II. Die analytische Bestimmung 9

III. Hexabromoseleneate 11

Zweiter Teil.

Über eine neue Methode zur Darstellung von Selenhydrosol 18

Einteilung:

A. Einleitung. Über die Hexabromoseleneate und ihren Zusammenhang mit der vorliegenden Studie. — Literaturbemerkungen 18

B. Ausführung:

I. Über die Darstellung der Selenbromide, ihr Verhalten insbesondere zu Bromwasserstoff und Wasser 22

II. Über das Wasserstoffselenbromid und seine Zersetzung durch Wasser. — Das Prinzip dieser neuen Selensolbereitung wird diskutiert und zu erklären versucht 29

III. Über die aus Wasserstoffselenbromid bereiteten Selensole. — Ihre Dialyse und quantitative Bestimmung des Selens im geschützten Sol 47

C. Ergebnis 62

Erster Teil.

Über einige neue Hexabromoseleneate.

Die nachfolgende Untersuchung bildet die unmittelbare Fortsetzung der von A. Gutbier und W. Grünewald[1]) mitgeteilten Arbeit über die Hexabromoseleneate der Alkalien und der einfacheren aliphatischen Ammoniumverbindungen.

Stoffe dieser Art wurden erstmals von W. Muthmann und J. Schäfer[2]) aus Selentetrabromid und Alkali- bezw. Ammoniumbromid dargestellt. Diese Selenhalogenide sind identisch mit den Verbindungen, die auf anderem Wege später A. Gutbier und W. Grünewald[4]) als Salze des Wasserstoffselenbromids gewannen. Erwähnt seien noch die Arbeiten von Viktor Lenher und James F. Norris[3]), denen nach anderem Verfahren die Darstellung von einigen Hexabromoseleneaten gelang.

Zur Bereitung meiner Salze benutzte ich im allgemeinen die von W. Grünewald[4]) mitgeteilte Methode. Die konzentrierte Lösung des Ammoniumbromids, aus der C. A. F. Kahlbaumschen Base und Bromwasser-

---

[1]) Journal. prakt. Chem. [2] 85 (1912), 321.

[2]) Ber. 26 (1893), 1008.

[3]) Amer. Chem. Soc. 20 (1898), 490, 555.

[4]) Dissertation, Erlangen 1913.

stoffsäure dargestellt, ward tropfenweise in die bromwasserstoffsaure Lösung des Tetrabromids gegeben. Die so gewonnenen Niederschläge wurden in möglichst wenig verdünnter Bromwasserstoffsäure gelöst und die Filtrate der Kristallisation überlassen. Dieses einfache Umkristallisieren, durch das noch W. Grünewald[1]) mit ziemlicher Leichtigkeit analysenreine Salze zur Ausfällung brachte, versagte leider bei meinen Versuchen fast vollständig und erwies sich als unzureichend. Auch die Anwendung des in der Literatur öfters empfohlenen Rezepts, die Fällungen mit alkoholischen Lösungen vorzunehmen, führte nur vereinzelt zu analysentauglichen Niederschlägen. Erforderte so schon die Bereitung dieser mühvoll erhaltenen Stoffe — ist doch die Existenz einiger tatsächlich oft nur den Kunstgriffen und Feinheiten dieser Darstellungstechnik zu danken — viel Zeit und Geduld, so war ihre Reinigung und Aufbewahrung erst recht mit den allergrößten Schwierigkeiten verbunden. Die Einzelheiten bei der Bereitung finden sich im experimentellen Teil bei den dazugehörigen Salzen beschrieben.

Meine Präparate zeichneten sich durch eine äußerst leichte Zersetzbarkeit aus, die dann auch noch ihre Analyse gar nicht ganz leicht und einfach machte. Sie wurden auf dem Tonteller möglichst rasch lufttrocken gemacht und dann im Schwefelsäureexsikkator bis zur

[1]) Dissertation, Erlangen 1913.

Analyse aufbewahrt. An der Luft liegen gelassen, zeigten die Salze, entgegen den luftbeständigen Produkten von Grünewald[1]), schon nach kurzer Zeit durchgreifende Zersetzungserscheinungen. Die Salze besaßen zum Teil hohen Glanz und waren alle von hell- bis dunkelroter Farbe auch im gepülverten Zustand. Es überrascht nicht, daß meine Verbindungen, die schon nach einiger Berührung mit der Luft Brom und Bromwasserstoff abgaben, beim Erhitzen eine vollkommen diskontinuierliche Zersetzung erlitten. Es war mir daher leider nicht möglich, Daten über die Schmelzpunkte meiner Präparate angeben zu können, da diese Zahlen eben doch nur geringen Anspruch auf Genauigkeit hätten machen dürfen.

Eine eingehende Untersuchung widmete ich dem chemischen Verhalten meiner Salze. Ich fand dabei, daß die oben zitierten diesbezüglichen Mitteilungen von W. Muthmann und Schäfer[2]), Lenher[3]) und Norris[4]) und Grünewald[5]) eine Richtigstellung und Ergänzung erfahren mußten.

In Wasser löste sich ein Teil meiner Präparate ziemlich leicht zu klaren Flüssigkeiten, von denen einige vollkommen farblos, andere auch schwach gelb waren. Ein zweiter Teil meiner Salze zeigte aber ein gänzlich anderes Verhalten. Bei diesen letzteren führte die weitgehend zersetzende Wirkung des Wassers zu kräftigen Ausscheidungen von rotem Selen. Ich bemerke, daß

[1]) l. c. [2]) l. c. [3]) l. c.
[4]) l. c. [5]) l. c.

diese Erscheinung bisweilen ausbleiben konnte, wenn man nämlich eine Probe der Verbindung sofort mit sehr viel Wasser zusammenbrachte, dagegen aber immer mit Sicherheit auftrat, wenn man die Zersetzung erst mit wenig Wasser einleitete und dann nach und nach mit der Verdünnung weiterging. Dieser merkwürdige, verschiedenartig sich äußernde Einfluß des Wassers kam aber glücklicherweise auch in den Resultaten meiner Analysen deutlich zum Ausdruck, so daß es mir nicht schwer fiel, das voneinander abweichende Benehmen meiner Präparate Wasser gegenüber, wie ich glaube, genügend zu erklären. Die quantitativen Untersuchungen ergaben nämlich, daß alle diejenigen Verbindungen, die sich im Wasser nicht klar lösten, sondern rotes Selen ausstießen, einen Selengehalt aufwiesen, der den theoretischen immer, bisweilen sogar beträchtlich überschritt. Diese nicht auf den berechneten Wert stimmenden Verbindungen hatten bereits eine Zersetzung erfahren. Ihre Zerstörung muß aber mitunter sehr minimal gewesen sein, da oft der äußere Habitus der Präparate makroskopisch keine erfolgte Veränderung hat wahrnehmen lassen, ja sogar eine mikroskopische Untersuchung in vielen Fällen Zersetzungserscheinungen nicht erkennen ließ. In dem Wasser war mir somit von Anfang an ein leidlich empfindliches und zuverlässiges Reagens auf unzersetzte und bereits in Zersetzung begriffene Selensalze an die Hand gegeben, das ich auch weitgehend praktisch benutzte, indem ich der Ausführung meiner

Analysen derartige Vorproben auf Reinheit der Substanz vorangehen ließ.

An dieser Stelle soll nicht unerwähnt bleiben, daß auf meine Selensalze in ganz analoger Weise wie Wasser 96 prozentiger Alkohol eingewirkt hat, d. h. die in Wasser löslichen Verbindungen lösten sich auch meist farblos in Alkohol, die wasserunlöslichen dagegen stießen mit Alkohol übergossen ebenfalls rotes Selen aus, das sich in diesem Falle aber rascher feinst verteilt zu Boden setzte. In absolutem Alkohol waren meine Hexabromoseleneate in der Kälte unlöslich.

Eine Untersuchung dieser Zersetzungserscheinungen meiner Präparate insbesondere durch Wasser kann nicht in den Rahmen dieser Salzstudie fallen. Sie sind aber für mich zusammen mit einer ähnlichen Beobachtung auf die ich gleich zu sprechen komme, Gegenstand einer besonderen Untersuchung geworden, über die ich, da sie in ein Spezialgebiet der Chemie fällt, in einem weiteren Abschnitt meiner Arbeit berichten will.

Über das Verhalten meiner Bromosalze Bromwasserstoffsäure gegenüber ist folgendes zu sagen. Konzentrierte Bromwasserstoffsäure löste meine sämtlichen Präparate ohne Zersetzung mit ziemlicher Leichtigkeit; auch mit etwas verdünnter Säure ließ sich dies noch ermöglichen. Der Lösungsprozeß, bei Zimmertemperatur ausgeführt, lieferte farblose, mitunter auch schwach gelbe Flüssigkeiten. Meine Versuche bestätigten also bis dahin die Befunde der älteren Forscher. Wurden diese brom-

wasserstoffsauren Lösungen mit Wasser verdünnt, so schied sich sofort in reichlicher Menge rotes Selen aus. Dieses nachträgliche Verdünnen der bromwasserstoffsauren Lösung bezw. das Lösen der Verbindungen in verdünnter Bromwasserstoffsäure hat auch W. Grünewald[1]) bereits mit seinen Salzen versucht. Er ist dabei — entgegen meinen Beobachtungen — zu schwach gelben bis farblosen Lösungen gekommen. Diese neue Selenabscheidung, hervorgerufen durch Verdünnung der bromwasserstoffsauren Lösung der Salze, erinnert sofort an die Selenwolken, die erhalten wurden, als man die bereits etwas zersetzten Salze in Wasser zu lösen versuchte. Wie schon erwähnt, wird auch auf diese Reaktion, die der oben beschriebenen so sehr ähnelt und offenbar mit ihr ursächlichen Zusammenhang hat, im zweiten Teil meiner Arbeit zurückzukommen sein.

Genau die gleichen Lösungs- und Verdünnungsversuche wurden auch mit konzentrierter und verdünnter Chlorwasserstoffsäure angestellt. Dabei traten ganz ähnliche Erscheinungen zutage. Salzsäure löste die Präparate unter Zersetzung, besonders leicht beim Erwärmen. Die Lösungen wurden gelb bis dunkelgelb und ließen beim Verdünnen mit Wasser reichlich Selen ausfallen. Alkali, bei gewöhnlicher Temperatur in die wässerigen Lösungen meiner Präparate gegeben, setzte die Basen in Freiheit. Die Flüssigkeiten blieben farb-

[1]) l. c.

los. Ähnlich verhielten sich die wässerigen Lösungen auf Zusatz von Ammoniak; es traten dabei bisweilen Niederschläge auf, die aber sofort wieder leicht in Lösung gingen.

Aufmerksam machen möchte ich noch auf das Verhalten meiner Selensalze gegenüber konzentriertem Hydrazinhydrat, über dessen lösende Wirkung in bezug auf selenige Säure (in trockenen Kriställchen) und Selen R. Emslander[1]) erst kürzlich berichtet hat. Unter starker Erwärmung und heftigem Aufschäumen der Flüssigkeit und reichlicher Gasentwicklung lösten sich meine Selenverbindungen zu schönen, tief dunkelbraunen Flüssigkeiten, die auch, wie die von R. Emslander erzielten, zähflüssige und ölige Konsistenz aufwiesen, und mit denen ich seine Darstellungsversuche über Selenhydrosol wiederholen konnte.

Erwähnen will ich schließlich noch, daß meine Hexabromoseleneate — wie wenigstens einige Versuche ergaben — beim trockenen Erhitzen unter Bildung eines Metallspiegels graues Selen abschieden.

Experimenteller Teil.

I. Ausgangsmaterialien.

Verwandt wurde zum Teil Selenium metallicum von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, zum Teil auch Selenium

[1]) Dissertation, Stuttgart 1913.

praecipitatum von E. Merck, Darmstadt. Bei dem Reinigungsprozeß dieses Selens folgte ich — aber auch unter Berücksichtigung der älteren Literaturangaben — [1]) im wesentlichen dem von W. Grünewald [2]) benutzten Gange mit bestem Erfolg. Bei der Sublimation der selenischen Säure, deren Vornahme Jul. Meyer im Vakuum [3]), A. Gutbier im Luftstrom in einem weiten Verbrennungsrohr empfiehlt [4]), bin ich wieder zu der alten, einfachen Methode zurückgekehrt. Ich sublimierte aus einer Abdampfschale in übergestülpte Trichter, deren Ausflußöffnung mit Glaswolle etwas verstopft war. Mußte dieses Sublimieren, das sich aber leicht und schnell bewerkstelligen ließ, auch ziemlich oft wiederholt werden, so gelangte ich doch in kurzer Zeit zu blütenweißer, chemisch reiner selenigen Säure.

Das Wasserstoffselenbromid erhielt ich leicht durch erschöpfende Bromierung meines reinen Selens in Anwesenheit von reiner konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Die diesbezüglichen Angaben von W. Grünewald hatte ich auch später zu erproben noch reichlich Gelegenheit. Ich habe sie als einfach und praktisch befunden. Bei der Bromierung hat man übrigens nach

---

[1]) vgl. Lenher a. a. O.; Hugat, Ann. Chem. Phys. [7] 21 (1900), 34; J. Meyer, Z. anorg. Ch. 31 (1902), 395; Thomson, Ber. 2 (1869), 598; A. Gutbier, Z. anorg. Ch. 41 (1904), 294.

[2]) a. a. O.

[3]) l. c.

[4]) l. c.

meinen Beobachtungen nicht nötig, hinsichtlich der Bromzugabe mit viel Genauigkeit und Berechnung zu verfahren. Eine bromreichere Verbindung wird selbst bei großem Überschuß von Brom nicht erhalten, und das überschüssige Brom kann den Tetrabromidkristallen durch einen trockenen Luftstrom leicht genommen werden[1]). Die Verbindung ist in Kristallform nur schlecht zu halten. Sie stößt, selbst wenn im Exsikkator aufbewahrt, schnell und reichlich Brom aus und stellt schon etwa 10—14 Tage nach ihrer Herstellung eine feinkristallinische, metallisch glänzende graue Masse dar, deren Selengehalt dann den theoretisch berechneten bereits um 7 % übersteigt. Die Lösung des Tetrabromids in Bromwasserstoffsäure ist dagegen verhältnismäßig lange beständig.

Die Ammoniumbromide bezw. die reinen Basen und die konzentrierte Bromwasserstoffsäure waren von C. A. F. Kahlbaum, Berlin bezogen. Die nicht fertig gelieferten Ammoniumbromide wurden immer erst unmittelbar vor Gebrauch aus Base und Bromwasserstoff bereitet.

II. Die analytische Bestimmung.

Ich benutzte, wie schon Grünewald[2]), dessen Selenbestimmungen recht gute Resultate darstellen, eben-

---

[1]) R. Schneider, Pogg. **128** (1866), 327; **129** (1866), 450.

[2]) l. c.

falls die Reduktionsmethode von P. Jannasch[1]) mittels Hydrazinsulfat. Über dieses Verfahren hat dann später Jul. Meyer[2]) einmal kurz berichtet, während es bald darauf von A. Gutbier[3]) eingehend geprüft und in bezug auf seine Wirksamkeit mit ähnlichen Reduktionsmitteln verglichen wurde. Nach den Mitteilungen von Beckmann und Hanslian[4]) hat sich die Abscheidung des Selens unter Verwendung von Hydrazinsulfat bestens bewährt. Ganz neuerdings hat Jul. Meyer[5]) noch einmal über die gewichtsanalytische Bestimmung des Selens publiziert. Die mit großer Genauigkeit durchgeführte Untersuchung dieses Forschers bringt aber eigentlich nicht viel Neues. Meine Analysenproben — angewandt wurden 0,1—0,4 g durchschnittlich — wurden im Becherglas in mindestens 50 ccm Wasser gelöst. Nach Zugabe von ganz wenig verdünnter Chlorwasserstoffsäure wurde dann mit gleichfalls stark verdünntem Hydrazinsulfat gefällt. Der Reduktionsprozeß, der schon bei Zimmertemperatur einsetzt, wurde auf dem Wasserbade beschleunigt und bei etwa 90° C zu Ende geführt. Das ausgeschiedene Selen ward bei 110° C im Goochtiegel getrocknet und zur Wägung

[1]) Ber. **31** (1898), 2377.
[2]) Z. anorg. Chem. **31** (1902), 400.
[3]) Z. anorg. Chem. **41** (1904), 297.
[4]) Z. f. phys. Chem. **70** (1910), 1.
[5]) Z. f. analyt. Chem. **53** (1914), 145.

gebracht. Gegen diese Art der Selenbestimmung in Fällen wie in dem vorliegenden ist auch nach den neuesten Ergebnissen nichts einzuwenden. Die Selenanalysen, die also im wesentlichen nach den von A. Gutbier[1]) ausführlich gegebenen Regeln vorgenommen wurden, waren bereits vor dem Erscheinen der Abhandlung von Jul. Meyer[2]) zu Ende geführt. In einem späteren Teil meiner Arbeit werde ich in der Lage sein, über Selenbestimmungen unter anderen Verhältnissen, in salpetersaurer Lösung zu berichten. An dieser Stelle werde ich dann auf die Untersuchung von Jul. Meyer[2]) zurückgreifen müssen und mich über die Bestimmung mit der von ihm vorgeschlagenen Abänderung an der Hand eigener experimenteller Befunde eingehend äußern können.

III. Hexabromoseleneate[3]).

XV. Tetramethylammoniumhexabromoseleneat.

$$[(CH_3)_4 \cdot N]_2SeBr_6$$

Diese Anlagerungsverbindung schied sich sofort als roter kristallinischer Niederschlag aus, von dem ein Teil mit verdünntem Bromwasserstoff gewaschen und ab-

---

[1]) l. c.

[2]) l. c.

[3]) Ich habe aus praktischen Gründen, um das Anreihen an die Arbeit an Grünewald, die 14 Salze brachte, leicht zu ermöglichen, fortlaufend numeriert.

filtriert wurde. Der andere Teil wurde mit Hilfe von Alkohol umkristallisiert und lieferte analysentaugliche Produkte. Man erhielt ein dunkelrotes, äußerst feinkristallinisches Pulver, das sich in Wasser klar zu einer fast farblosen Flüssigkeit löste.

0,4847 g Substanz gaben 0,0533 g Se
Berechnet für $C_8H_{24}N_2SeBr_6$: 11,20 % Se
Gefunden . . . . . 11,00 % Se

XVI. Triäthylammoniumhexabromoseleneat.

$[(C_2H_5)_3 \cdot NH]_2SeBr_6$

Diese Verbindung wurde wiederholt herzustellen versucht, leider aber immer mit unbefriedigendem Erfolg. Beim Vermischen der beiden Komponenten bildete sich zunächst ein Öl, das sich nur schwer abschied. Infolgedessen wurde die Substanz zuerst in kleinsten Mengen bereitet, indem man zu einigen Kubikzentimetern der Tetrabromidlösung unter lebhaftem Umrühren die Ammonbromidlösung hinzutropfen ließ. Unter diesen Bedingungen schied sich die Verbindung in kleinen, prachtvoll roten Nadeln aus. Diese Abscheidung trug man in eine größere Menge von Selenbromwasserstoffsäure ein und erzielte nun durch Hinzufügen der Bromidlösung direkt Abscheidung, ohne daß Ölbildung eintrat. Das Salz zeigte sich als äußerst hygroskopisch und schied schon beim Trocknen wieder kleine Öltröpfchen ab. In Wasser war es nicht farblos löslich; es traten vielmehr dabei dichte Selenwolken auf.

1. 0,1898 g Substanz gaben 0,0314 g Se
2. 0,4239 g Substanz gaben 0,0680 g Se

Berechnet für $C_{12}H_{32}N_2SeBr_6$: 10,38 % Se
Gefunden: 1. 16,54 2. 16,04 % Se

XVII. Tetraäthylammoniumhexabromoseleneat.

$[(C_2H_5)_4 \cdot N]_2SeBr_6$

Auch bei diesem Salze gelang es trotz vieler Versuche nicht, ein chemisch homogenes Präparat zu erhalten. Der rote kristallinische Niederschlag wurde zu einem Teil mit verdünntem Bromwasserstoff gewaschen, zum anderen mit Alkohol umkristallisiert. Die so gewonnenen Produkte waren jedoch beide äußerst leicht zersetzlich. Ölige Abscheidungen konnten selbst durch sofortige Klärungsversuche kaum hintangehalten werden. Die Komponenten wurden dann noch einmal in alkoholischer Lösung zusammengebracht, um der gesuchten Anlagerungsverbindung zu ihrer Entstehung durch längeres Stehenlassen genügend Zeit zu gewähren. Auf diese Weise wurde ein schön gelbbraunes, feinkristallinisches Pulver erhalten, das sogar leidlich beständig schien, dessen Analyse jedoch zum Beweis für die Existenz des Salzes nicht herangezogen werden kann.

1. 0,2296 g Substanz gaben 0,0346 g Se
2. 0,3769 g Substanz gaben 0,0569 g Se

Berechnet für $C_{16}H_{40}N_2SeBr_6$: 9,67 % Se
Gefunden: 1. 15,07 2. 15,09 % Se

In Wasser löste sich das Präparat sehr leicht zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit, die aber etwas Selen in Form eines feinen, grauen Staubes abgesetzt hatte. Etwas bessere Ergebnisse wurden erhalten, als man Tetraäthylammoniumbromid mit einer konzentrierten Lösung von Selendioxyd in konzentrierter Bromwasserstoffsäure reagieren ließ. Die sogleich abgeschiedenen kleinen roten Kristalle wurden schnell auf Ton abgestrichen und mit folgendem Ergebnis analysiert:

0,1428 g Substanz gaben 0,0197 g Se

Berechnet für $C_{16}H_{40}N_2SeBr_6$: 9,67 % Se

Gefunden . . . . . 10,96 % Se

Dieses Präparat löste sich in Wasser zu einer klaren, schwach gelbstichigen Flüssigkeit.

XVIII. Isopropylammoniumhexabromoseleneat.

$[C_3H_7 \cdot NH_3]_2SeBr_6$

Das Ammoniumbromid, in hoher Konzentration angewandt, bewirkte in Wasserstoffselenbromid sofort die Bildung eines roten, kristallinischen Niederschlags. Dieser wurde zum Teil mit Bromwasserstoff übergossen, zum Teil aus Alkohol umkristallisiert. Die so erhaltenen Produkte stellten beide hellrote, kristallinische Pulver dar, die beide sehr leicht in Wasser farblos und klar löslich waren.

1. 0,0594 g Substanz gaben 0,0066 g Se
2. 0,5397 g Substanz gaben 0,0584 g Se

Berechnet für $C_6H_{20}N_2SeBr_6$: 11,66 % Se
Gefunden: 1. 11,11 2. 10,82 % Se

XIX. Dipropylammoniumhexabromoseleneat.

$[(C_3H_7)_2 \cdot NH_2]_2SeBr_6$

Aus den Lösungen der beiden Komponenten schied sich diese Anlagerungsverbindung ziemlich leicht als leuchtende hellrote Kristallmasse aus, die sich, ohne Zersetzung zu erleiden, mit Bromwasserstoff waschen und in Alkohol umkristallisieren ließ. Die roten, groß und gut ausgebildeten, nadelförmigen Kristalle lösten sich leicht und farblos in Wasser.

1. 0,1162 g Substanz gaben 0,0112 g Se
2. 0,1300 g Substanz gaben 0,0128 g Se

Berechnet für $C_{12}H_{32}N_2SeBr_6$: 10,38 % Se
Gefunden: 1. 9,64 2. 9,85 % Se

XX. Diisobuthylammoniumhexabromoseleneat.

$[(C_4H_9)_2 \cdot NH_2]_2SeBr_6$

Man erhielt zunächst ein gelblichrotes Öl, das beim Reiben mit einem Glasstab bald kristallin ward und sich abschied. Der Niederschlag wurde in Wasserstoffselenbromid eingetragen, und nun erzielte man durch Einführung der Bromidlösung ohne große Schwierigkeit einen kristallinischen Niederschlag, der sich aber, ohne Zersetzung zu erleiden, weder durch Bromwasserstoff reinigen noch durch Alkohol umkristallisieren ließ. Die rotbraune, fettglänzende Substanz zeigte nur geringe

Beständigkeit und mußte daher, ohne Reinigung erfahren zu haben, analysiert werden. Mit Wasser zusammengebracht, schied eine Probe des Präparats rotes Selen aus.

1. 0,4240 g Substanz gaben 0,0456 g Se
2. 0,3840 g Substanz gaben 0,0415 g Se

Berechnet für $C_{16}H_{40}N_2SeBr_6$: 9,67 % Se
Gefunden: 1. 10,75 2. 10,80 % Se

XXI. Pyridiniumhexabromoseleneat.
$[C_5H_5 \cdot NH]_2SeBr_6$

Aus dem Gemisch der beiden Bromidlösungen schied sich schon nach kurzer Zeit ein rotes kristallinisches Salz aus, das sich mit verdünntem Bromwasserstoff waschen und mit Alkohol umkristallisieren ließ. Der Reinigungsprozeß lieferte ein feinkristallines, blaurotes Pulver, das sich ohne Selenausscheidung in Alkohol und Wasser farblos löste.

0,1967 g Substanz gaben 0,0227 g Se
Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2SeBr_6$: 11,02 % Se
Gefunden . . . . . 11,54 % Se

XXII. α-Picoliniumhexabromoseleneat.
$[C_5H_4 \cdot CH_3 \cdot NH]_2SeBr_6$

Diese Verbindung fiel sofort beim Vermischen der beiden Komponenten aus und ließ sich mit Alkohol und Bromwasserstoffsäure verhältnismäßig bequem umkristallisieren. Das blaurote, äußerst feinkristalline Präparat löste sich sehr leicht in Alkohol und Wasser.

0,1308 g Substanz gaben 0,0143 g Se
Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2SeBr_6$: 10,60 % Se
Gefunden . . . . . 10,93 % Se

XXIII. *β*-Picoliniumhexabromoseleneat.
$[C_5H_4 \cdot CH_3 \cdot NH]_2SeBr_6$

Beim Zusammenbringen der beiden bromwasserstoffsauren Lösungen schied sich ein gelbes Öl ab, das man durch Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur klären kann, worauf kleine dunkelrote und stark glänzende Kriställchen erscheinen, die man nicht reinigen kann. Ein schnell auf dem Tonteller abgestrichenes Präparat löste sich klar und farblos in Wasser und lieferte folgende Analysenzahlen:

0,2629 g Substanz gaben 0,0283 g Se
Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2SeBr_6$: 10,60 % Se
Gefunden . . . . . 10,77 % Se

Über die Darstellungsversuche weiterer Anlagerungsverbindungen, die leider mit vollständig negativem Erfolg ausfielen, kann ich hier billig nicht berichten. Die Bereitung scheiterte eben aus den Gründen, die eingangs ausführlich besprochen worden sind. Die meisten Reaktionsgemische waren gleich von Anfang an ölige, harzige Flüssigkeiten, die durch keine Manipulationen zur Abscheidung kristallinischer Produkte gereizt werden konnten. Sie widerstanden sogar der erprobten Darstellungskunst des Herrn Prof. Gutbier, mit dessen Einverständnis ich weitere Herstellungsversuche schließlich eingestellt habe.

Zweiter Teil.

Über eine neue Methode zur Darstellung von Selenhydrosol.

A. Einleitung.

Über die Hexabromoseleneate und ihren Zusammenhang mit der vorliegenden Studie. — Literaturbemerkungen.

Die Beobachtungen, die ich bei der Untersuchung über das chemische Verhalten der von mir im ersten Teil meiner Arbeit behandelten Hexabromoseleneate machte, insbesondere meine Wahrnehmungen über den Einfluß des Wassers auf diese Verbindungen, haben den Anlaß zu der nachfolgenden kolloidchemischen Studie gegeben.

Ich erinnere daran, daß sich ein Teil der von mir dargestellten Selenosalze in Wasser klar und nahezu farblos löste, während der zweite Teil massenhaft rotes Selen ausstieß. Die ersteren Präparate wiesen, wie die zahlreichen Analysen ergaben, einen auf den berechneten Wert stimmenden Selengehalt auf, die wasserunlöslichen enthielten dagegen fast regelmäßig weit mehr Selen, als der angenommenen Formel nach theoretisch zu erwarten gewesen wäre.

Die roten Selenwolken, die diese Salze in Berührung mit Wasser sofort ausstießen, führten augenblicklich

zur Bildung von echten kolloiden Lösungen, die als solche bei näherem Zusehen Herr Prof. Gutbier zuerst erkannte. Er beschäftigte mich daraufhin längere Zeit mit der Darstellung und Untersuchung von nach verschiedenen Methoden dargestellten Selensolen und beauftragte mich dann mit der eingehenderen Untersuchung und Ergründung der erwähnten neuen Selenhydrosolbildung.

Wie ich bereits im ersten Teil meiner Arbeit feststellen konnte, waren die dort so unliebsam bemerkten Selenausscheidungen ausnahmslos zurückzuführen auf bereits im Gang befindliche Zersetzung meiner Salze. Da alle diese „analysenichtstimmenden" Verbindungen mit Wasser rasch kolloides Selen entstehen ließen, lag die Annahme nahe, daß die verwandten Ammoniumbasen dabei nur eine nebensächliche Rolle spielen könnten, der Zersetzungsprozeß dagegen nur in einer und allen gemeinschaftlichen Richtung und unter Abspaltung gleicher Zersetzungsprodukte erfolgt sein müsse. Diese Vermutung fand ihre Bestätigung in den Analysenresultaten dieser äußerst labilen Verbindungen. Sie enthielten immer, auf die theoretisch angenommene Formel bezogen, zu wenig Brom und zu viel Selen. Da auch gegen die Reinheit des Wasserstoffselenbromids — die Selenbestimmungen waren nach frischer Bereitung der Säure immer befriedigend ausgefallen — keine Bedenken geltend gemacht werden konnten, war es klar, daß die Salze selbst unter Abgabe von Brom und Bromwasserstoff Zerstörung

erfahren hatten und damit wenigstens zum Teil wieder in ihre Komponenten, in das entsprechende Ammoniumbromid und Wasserstoffselenbromid zurückzerfallen waren. Die Ursache der kolloiden Selenbildung war daher unzweifelhaft nur auf die Einwirkung des Wassers auf Wasserstoffselenbromid zurückzuführen. In der Tat gelang es dann auch leicht, aus der Verbindung H_2SeBr_6 — dies war eine bromwasserstoffsaure Lösung von Selentetrabromid — unter dem Einfluß von Wasser kolloide Selenlösungen zu erhalten. Diesem Selentetrabromid, über das ich so leicht zu kolloidem Selen kommen konnte, galt nun mein nächstes Interesse.

Über die Selenbromverbindungen findet sich in der Literatur nur sehr wenig. Die erste Mitteilung über ein Selenbromid liegt allerdings schon recht lange zurück; sie stammt von Serullas aus dem Jahre 1827 [1]. Die spätere Arbeit von R. Schneider [2] ist aber bis heute noch die einzige ausführlichere Abhandlung über diesen Gegenstand geblieben. Auch das Handbuch von Gmelin-Kraut-Peters [3] bringt darüber keine weiteren Angaben. Über ein Selenoxybromid hat neuerdings R. Glauser [4] berichtet.

Die Literatur kennt zwei wohldefinierte Selenbromverbindungen, das Selenbromür Se_2Br_2 und das

[1] Ann. Chim. Phys. **35** (1827), 349.

[2] Pogg. Ann. **128** (1866), 327, **129** (1866), 459.

[3] Bd. 1 Abt. 2 (1909).

[4] Z. f. anorg. Ch. **80** (1913), 277.

Selenbromid (Selentetrabromid) $SeBr_4$. Die Existenz eines dritten Selenbromids, das bereits R. Schneider erhielt und als ein Selenoxybromid von der Formel $SeOBr_2$ ansprach [1]), dürfte nach den neuesten Untersuchungen von R. Glauser [2]) mit ziemlicher Bestimmtheit als erwiesen gelten.

Nach meinen Informationen in der Literatur ist die angeführte Bildungsweise von kolloidem Selen neu und zuvor noch nicht beobachtet worden, wenn es auch wahrscheinlich ist, daß schon mancher von den Forschern, die einmal Selentetrabromid in der Hand gehabt haben, diese Reaktion ausgeführt und damit auch kolloides Selen ohne sein Wissen und unbeabsichtigt bereits erhalten hat. Der Einfluß des Wassers auf Selentetrabromid ist jedoch von keinem der zitierten Chemiker näher untersucht worden. Gmelin-Kraut-Peters' Handbuch bringt selbst in neuester Auflage hierüber nur die Ergebnisse der älteren Literatur wieder. Auch die früher erwähnten Forscher über die Hexabromoseleneate dürften, wie ich bereits zeigen konnte, trotz der Stabilität und Reinheit ihrer Verbindungen gelegentlich auch kolloides Selen gesehen haben.

---

[1]) l. c.

[2]) l. c.

B. Ausführung.

I. Über die Darstellung der Selenbromide, ihr chemisches Verhalten insbesondere zu Bromwasserstoff und Wasser.

Die an der bromwasserstoffsauren Lösung des Selentetrabromids gemachte Beobachtung hat mich dazu geführt, diese Versuche auch auf die anderen Selenbromide auszudehnen.

Nach den Angaben von R. Schneider[1]) stellte ich Selenbromür Se_2Br_2 dar durch direkte Vereinigung der beiden Elemente. Die Bromierung kann man so vornehmen, indem man auf Selen (am besten granuliert) unmittelbar Brom einwirken läßt, oder aber in der Weise, wie auch schon Schneider angab, daß man Selenpulver oder gefälltes Selen zuvor mit Schwefelkohlenstoff übergießt und dann erst vorsichtig so viel Brom zugibt, daß das Selen gerade ganz oder doch fast vollständig in Lösung gebracht wird. Man erhält so eine tief dunkelrote, ölige Flüssigkeit. Die Bromierung unter Anwendung von Schwefelkohlenstoff scheint mir vorteilhafter, da das hygroskopische Selenbromür so bequem vor Zersetzung an der Oberfläche geschützt werden kann. Erst die zu den Versuchen erforderlichen Mengen wurden von Schwefelkohlenstoff befreit durch möglichst rasche Verdunstung bei möglichst niedriger Temperatur. Eine Probe des so behandelten Selenbromürs wurde im Reagenzglas mit Wasser übergossen. Das Selenbromür

[1]) l. c.

sinkt ölig zu Boden und die überstehende Flüssigkeit bleibt zunächst völlig farblos. Erst allmählich erfolgt eine Zersetzung, die sich erkennen läßt an dem dünnen Häutchen, das den Selenbromürtropfen überzieht und so die weitere Zerstörung verlangsamt. Steigert man aber den Einfluß des Wassers, indem man ständig kräftig schüttelt, so erfolgt raschere Zersetzung; das austretende Selen geht zum Teil kolloid in Lösung. Dies ist jedoch nur ein geringer Anteil, weitaus der größte Teil bleibt unzersetzt am Boden liegen. Die durch das Zerreißen des erstgebildeten Häutchens entstandenen Selenteilchen wirken als Koagulationskeime rasch zerstörend. Die so erhaltenen kolloiden Lösungen waren nur drei bis fünf Minuten haltbar und ließen sich kaum filtrieren. Die Versuche wurden unter Anwendung von heißem Wasser wiederholt, das die gleiche Zersetzung erheblich rascher bewirkte. Durch eingehende Versuche wurde die Gültigkeit der von R. Schneider aufgestellten Zersetzungsgleichung nachgewiesen.

Über das Verhalten von Bromwasserstoff zu Selenbromür ist noch nichts bekannt. Selenbromür, mit Bromwasserstoff übergossen, erleidet scheinbar keine Zersetzung; auch nach dem Erwärmen der Flüssigkeit ist keine Veränderung zu beobachten. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und das Filtrat mit Wasser verdünnt. Dabei trat deutlich kolloide Selenbildung auf. Selenbromür ist danach, wenn auch nur schwer, aber keineswegs unlöslich in Bromwasserstoff.

Über die Eigenschaften des Selenoxybromids vermag ich leider keine sicheren Angaben zu machen, da mir seine Darstellung in genügend reinem Zustande trotz vielfacher Versuche nicht gelang. Beim Erhitzen der trockenen selenigen Säure und des Tetrabromids entstand durch die Zerstörung des letzteren regelmäßig auch Bromür, währenddem der andere Teil des Tetrabromids ohne zu schmelzen sublimierte. Die dunkelbraune Kristallmasse, die man durch Abkühlen dieses Schmelzflusses erhielt, war äußerst unbeständig und verwandelte sich schon nach kurzem Stehenlassen an der Luft in eine Flüssigkeit zurück. Auch R. Glauser, der zwei hinreichend stimmende Analysen mitteilt, gibt zu, daß seine Substanz oft von dunkler gefärbten Partikelchen, die wahrscheinlich aus Selenbromür beständen, durchsetzt gewesen wäre. Nach meinen Versuchen enthielt das Produkt weit mehr als unreinen Bestandteil Selentetrabromid, da ja beim Erhitzen des Komponentengemisches das Selentetrabromid, von Bromür allerdings verunreinigt, auch hier in beträchtlichem Maße sublimierte. Schon aus dem Verhalten des Selentetrabromids beim Erwärmen ergibt sich nach meiner Ansicht, daß man auf diesem Wege kaum oder doch nur bei besonders glücklichen Umständen reines Selenoxybromid wird erhalten können. Das Verhalten meines Präparates zu Wasser dürfte ebenfalls die Richtigkeit meiner Vermutung wahrscheinlicher machen. Mit Wasser übergossen ließ die von mir bereitete Substanz sofort massen-

haft Selen in kolloider Form austreten, wobei sich gleichzeitig Selenbromür in schweren, öligen Tropfen am Boden des Gefäßes ansammelte. Die lösende und nicht zersetzende Wirkung von etwas Wasser auf Selenoxybromid, die R. Glauser[1]) festgestellt zu haben glaubt, konnte ich nicht beobachten.

Über das Selentetrabromid habe ich ja schon an früherer Stelle gelegentlich der Bereitung der Selenbromwasserstoffsäure kurz einiges berichtet. Die Ergebnisse meiner weiteren Tetrabromiduntersuchung will ich hier anfügen.

Ich habe gefälltes Selen[2]) nach den Angaben von R. Schneider[3]) unter Luftabschluß erschöpfend bromiert, das überschüssige Brom durch einen Luftstrom verjagt und die erhaltene rotbraune Masse sofort analysiert.

1. 0,5230 g Substanz enthielten: 0,1009 g Se.
2. 0,8455 g Substanz enthielten: 0,1671 g Se.

Berechneter Gehalt des Selentetrabromids

an Selen: 19,86 % Se.

Gefunden: 1. 19,29 % Se. 2. 19,76 % Se.

Diese Resultate stimmen überein mit den Angaben von R. Schneider, die meines Wissens bisher noch nicht nachgeprüft worden sind. Das auf diesem Wege erhaltene Präparat ist hygroskopisch und zersetzt sich

---

[1]) Z. anorg. Chem. **80** (1913), 277.

[2]) Bezogen von E. Merck, Darmstadt.

[3]) Pogg. Ann. **129** (1866), 450.

beim Liegenlassen an der Luft unter Abgabe von Brom, wobei es rasch durch entstandenes Selenbromür verunreinigt wird. In wenig Wasser löst sich reines Selentetrabromid zu einer gelben klaren Flüssigkeit, die nach weiterem Zusatz von Wasser farblos wird. Die Zersetzungsprodukte sind selenige Säure und Bromwasserstoff.

$$SeBr_4 + 2\,H_2O \longrightarrow SeO_2 + 4\,HBr.$$

Die Zerstörung geht vollständig von statten; von einer kolloiden Selenbildung ist nichts zu bemerken. In konzentrierter Bromwasserstoffsäure und auch noch in etwas verdünnterer ist das Selentetrabromid ohne zerstört zu werden löslich. Aus dieser bromwasserstoffsauren Lösung wird durch Verdünnen mit Wasser leicht und sicher kolloide Selenausscheidung erzielt.

Das Selentetrabromid wurde nach einer zweiten Methode dargestellt. Die von Muthmann und Schäfer beobachtete Reaktion[1]), die beim Auflösen von seleniger Säure (in trockenen Kristallen) in Bromwasserstoff eintreten kann, habe ich in größerem Maßstabe wiederholt. Von der tief dunkelbraunen Flüssigkeit, die man so erhielt, wurde eine größere Portion im luftleeren Schwefelsäureexsikkator eingedunstet. Die rotbraune Masse, die noch wiederholt mit Bromwasserstoff durchfeuchtet und eingedunstet ward, wurde dann analysiert.

1. 0,2450 g Substanz enthielten: 0,0483 g Se.
2. 0,1974 g Substanz enthielten: 0,0387 g Se.

[1]) Berichte 26 (1893), 1008.

Berechneter Gehalt des Selentetrabromids

an Selen: 19,86 % Se.

Gefunden: 1. 19,71 % Se. 2. 19,60 % Se.

Die Bildung des Selentetrabromids erfolgt nach der Gleichung:

$$SeO_2 + 4\,HBr = SeBr_4 + 2\,H_2O.$$

Das nach diesem Verfahren dargestellte Tetrabromid erwies sich, wie die vorstehenden Analysen zeigen, als reiner wie das nach den Schneiderschen Angaben bereitete Produkt. Eine Probe des auf diese Weise hergestellten Tetrabromids löste sich in wenig Wasser gleichfalls zu einer klaren, gelblichen Flüssigkeit, die beim Verdünnen farblos wurde. Wurde dagegen die Lösung des Tetrabromids, so wie sie die Auflösung der selenigen Säure in Bromwasserstoff ergab, mit wenig Wasser verdünnt, so erfolgte augenblicklich Auftreten von kolloidem Selen. Der Grund für dieses verschiedenartige Verhalten des Selentetrabromids in diesen beiden Fällen kann, wie ich nach vielen Versuchen einwandfrei festgestellt zu haben glaube, nur auf der Anwesenheit bezw. Abwesenheit von Bromwasserstoff beruhen. Über das Benehmen der Selenbromide, soweit es für diese Untersuchung von Interesse ist, Wasser und Bromwasserstoff gegenüber kann ich auf Grund eigener Versuche zusammenfassend und untereinander vergleichend kurz folgendes sagen:

Selenbromür ist in Wasser unlöslich und wird aber nur ganz unvollständig zersetzt. Entfernt man das dabei

entstandene schützende Selenhäutchen, so kann man die Zerstörung weitertreiben. Ein Teil des Selens scheidet sich ab, ein anderer Teil bleibt aber kolloid in Lösung. In Bromwasserstoff ist das Selenbromür schwer, aber nicht gänzlich unlöslich, denn diese Lösung scheidet beim Verdünnen etwas kolloides Selen aus.

Das Selenoxybromid ist in Wasser und Bromwasserstoff unlöslich und wird von diesen beiden Reagentien zersetzt. Die beobachteten amorphen und kolloiden Selenausscheidungen waren auf Verunreinigungen zurückzuführen.

Das Selentetrabromid in reinem, unzersetztem Zustand löst sich in Wasser zunächst zu einer gelblichen, klaren Flüssigkeit, die auf weiteren Zusatz von Wasser farblos wird. In Bromwasserstoffsäure löst sich das Selentetrabromid leicht mit brauner Farbe. Beim Verdünnen scheiden diese Lösungen in Massen kolloides Selen aus.

Die Selenbromide werden somit ohne Ausnahme von Wasser in selenige Säure und Bromwasserstoff zerlegt. Die in Bromwasserstoff in Lösung gebrachten Teile der Selenbromide scheiden beim Verdünnen mit Wasser unter günstigen Konzentrationsverhältnissen kolloides Selen aus. Eine ausgesprochene Neigung zu einer derartigen kolloiden Selenbildung zeigt das Wasserstoffselenbromid H_2SeBr_6.

II. Über das Wasserstoffselenbromid H_2SeBr_6 und seine Zersetzung durch Wasser. Das Prinzip dieser neuen Selensolbereitung wird diskutiert und zu erklären versucht.

Wasserstoffselenbromid war das eine Ausgangsmaterial bei der Bereitung der Hexabromoseleneate; über seine Darstellung habe ich im ersten Teil meiner Arbeit berichtet. Reines Selen, mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure überschichtet, wurde nach und nach mit nur wenig mehr als der berechneten Menge Brom versetzt. Die dunkelroten Kristalle, die sich in der Flüssigkeit bildeten, wurden durch Zusatz von wenig Bromwasserstoffsäure in Lösung gebracht. Mit der so erhaltenen klaren Flüssigkeit wurden folgende Versuche angestellt:

1. Eine Probe von 2 ccm wurde im Reagenzglas mit Wasser verdünnt. Es entstand augenblicklich hochrotes kolloides Selen, das beim Kochen der Flüssigkeit dunkler ward, ohne jedoch vollständig zu koagulieren.

2. Ich kehrte den Versuch um und goß 2 ccm Selenbromwasserstoffsäure in ein Reagenzglas mit Wasser. Dabei verteilte sich das Selen wolkig, bildete eine hellrote Lösung mit schwachem Schimmer in der Aufsicht. Erhöht man die Konzentration durch erneuten Zusatz von Wasserstoffselenbromid, so wird die Lösung bläulichrot und zeigt in der Aufsicht roten Schimmer. Beim Filtrieren durch Papier wird das Kolloid weitgehend zerstört.

3. Dieser Reagenzglasversuch läßt sich auch ohne weiteres mit beliebig großen Mengen als schönes De-

monstrationsexperiment anstellen, beispielsweise in der Art, daß man in ein Becherglas von etwa 300 bis 500 ccm Inhalt etwas Wasserstoffselenbromid gibt und dann unter tüchtigem Umrühren mit einem Glasstab Wasser aufgießt. Das Selensol tritt momentan in die Erscheinung. Der Versuch macht einen verblüffenden Eindruck; rascher und einfacher dürfte man doch kaum zu kolloidem Selen gelangen. So wenig kompliziert sich dieser Vorgang bei flüchtigem Zusehen ansah, so wenig leicht war es, eine hinreichende Erklärung für diese merkwürdige Reaktion zu finden.

An dieser Stelle wären wohl einige Bemerkungen über die schon vorhandene Literatur und die Charakteristik des Selenhydrosols am Platze. Dies erübrigt sich jedoch, da in der kürzlich erschienenen Arbeit von R. Emslander[1]) hierüber bereits berichtet wurde.

Der Vorgang schien anfangs um so rätselhafter, da irgendwelche sekundären Nebenerscheinungen nicht beobachtet werden konnten. Das Wasserstoffselenbromid wurde, ohne einen unlöslichen Rückstand zu hinterlassen, vollkommen zersetzt. Dabei trat weder eine Gasentwicklung noch irgendeine merkliche Wärmetönung auf. Die so erhaltenen kolloiddispersen Selenlösungen waren nur von geringer Beständigkeit. Dies kann nicht überraschen, wenn man die hohe Elektrolytkonzentration bedenkt, die diese Systeme auf Grund ihrer Darstellung

[1]) Dissertation, Stuttgart 1913.

haben mußten. Außerdem ist ja bekannt, daß die kolloiden Lösungen der Metalle und Nichtmetalle, selbst wenn sie einen geringen Gehalt an disperser Phase haben, in reinem, ungeschütztem Zustand ganz allgemein nur von geringer Haltbarkeit sind. Die kurze Stabilität des Selensuspensoids geht aus folgendem Versuch hervor. In zwei Kolben von etwa 200 ccm Inhalt gab ich aus einer Tropfflasche je fünf Tropfen Versuchslösung und dann unter tüchtigem Umrühren je 100 ccm Wasser.

Direkt nach Bereitung der Sole	nach $^1/_2$ Stunde	nach 1 Stunde	nach 2 Stunden	nach 6 Stunden
hellrot mit schwachem Schimmer	dunklerrot bläulich rot — in der Aufsicht roter Schimmer	blaustichig mit etwas Bodensatz	grob dispers mehr Bodensatz	Die Koagulation ist ziemlich vollständig geworden

Eine Reinigung eines solchen Sols durch Dialyse zum Zwecke der Erforschung dieses Prozesses war somit unmöglich. Daraufhin stellte ich auf folgende Weise ein geschütztes Selensuspensoid dar.

5 Tropfen der Lösung von H_2SeBr_6 wurden unter gutem Durchrühren mit 100 ccm einer etwa 1 %igen Gummiarabikumlösung zersetzt. Das erst gelbliche, dann prachtvoll rote Selensol ließ sich ohne Zersetzung filtrieren. Es wurde in einen Pergamentpapierschlauch gebracht und dialysiert. Während der Dialyse trat ziemlich viel selenige Säure ins Außenwasser. Nach

zehntägiger Dialyse, während der sich im Dialysator nur eine geringe Menge eines Bodensatzes abgeschieden hatte, lag eine in der Durchsicht roten, in der Aufsicht dunkelroten Schimmer besitzende Flüssigkeit vor, die wiederum ohne Zersetzung filtriert werden konnte. Das Filtrat zeigte die folgenden Eigenschaften: es ließ sich einkochen, ohne zu koagulieren, und verwandelte sich dabei in das ursprünglich rote Kolloid zurück. Es ließ sich über freier Flamme bis weit über die Hälfte eindampfen, koagulierte dann spurenweise und wurde tiefrot. Beim Verdünnen mit Wasser wurde, wenn der Oberflächenschimmer wieder der gleiche geworden war, infolge der irreversiblen Koagulation ein etwas hellroteres Sol zurückerhalten. Eine Probe, die mit dem gleichen Volumen $\frac{n}{10}$ Chlorwasserstoffsäure versetzt wurde, zeigte zunächst keine Veränderung, auch beim Kochen noch nicht. Sie konnte bis fast zum letzten Tropfen über freier Flamme eingedampft werden, ehe Koagulation eintrat, die dann vollkommen irreversibel war. Das Sol zeigte auch alle die anderen typischen Eigenschaften der Kolloide, auf die ich hier unmöglich näher eingehen kann, und glich im Aussehen ebenfalls ganz den früher nach anderen Methoden dargestellten Selenhydrosolen, so daß es naheliegend war, wenn man es, noch bevor ein endgültiger Beweis erbracht war, als ein Selensuspensoid, d. h. ein kolloiddisperses System mit der dispersen Phase „Selen“ ansprach. Die nachfolgende

Untersuchung der dispersen Phase hat die Richtigkeit dieser Auffassung denn auch tatsächlich bestätigt.

Es wurde auf die bekannte Weise neues Sol hergestellt und dieses durch weitere Zugabe von Wasserstoffselenbromidlösung absichtlich mit Gewalt möglichst rasch zur Koagulation getrieben. Die Lösung ließ man nun absitzen und dekantierte nach einiger Zeit von dem vollkommen irreversiblen Bodensatz ab. Dieser wurde jetzt so lange mit Wasser dekantiert, bis die Waschwasser von seleniger Säure und Brom absolut frei waren. In dem derart gereinigtem Niederschlag konnte dann Brom nicht einmal mehr in Spuren nachgewiesen werden. Zu dem gleichen Resultate gelangte ich durch eine quantitative Bestimmung des so erzeugten Koagulums. In genau der nämlichen Weise wurde der Versuch unter Anwendung von sehr viel Wasserstoffselenbromidlösung gleichzeitig in drei Bechergläsern wiederholt. Die sorgfältig gereinigten Bodensätze wurden gesammelt, im Schwefelsäureexsikkator getrocknet und nach einigen Tagen analysiert.

Nachfolgend das Resultat der Analysen (2), die ausgeführt wurden:

1. 0,0901 g Koagulum enthielt 0,0877 g Se
2. 0,0594 g Koagulum enthielt 0,0575 g Se

Die Differenzen dürften innerhalb der Fehlergrenze dieser Bestimmungsmethoden liegen. Damit war auf experimentellem Wege festgestellt, daß die disperse Phase dieser kolloiden Systeme tatsächlich „Selen“ ist.

Aus der Selenbromwasserstoffsäure wurde also unter dem Einfluß von Wasser außer der selenigen Säure und Bromwasserstoff, die ja bekanntlich die alleinigen Zersetzungsprodukte von reinem Selentetrabromid sind, als dritte Substanz amorphes Selen in kolloider Form abgeschieden. Ich habe bereits erwähnt, daß unter gewissen Bedingungen die Zerstörung des Wasserstoffselenbromids keine kolloide Selenausscheidung zur Folge hat. Dies trat z. B. ein, wenn die Zersetzung in Anwesenheit von sehr viel Bromwasserstoff bewirkt wurde, wie das ja der Fall war, als man die bei der Darstellung des Wasserstoffselenbromids auskristallisierte Masse in sehr viel Bromwasserstoff löste und diese Flüssigkeit dann mit Wasser verdünnte. Man erhielt eine gelbliche, später farblose Lösung, die kein Selen ausgeschieden hatte und nur selenige Säure und Bromwasserstoff enthielt. Dieser Prozeß dürfte nach folgender Gleichung verlaufen und durch sie auch ohne weiteres zwanglos erklärt sein:

$$H_2SeBr_6 + 3HOH \longrightarrow H_2SeO_3 + 6HBr$$

Ein Teil des Wasserstoffselenbromids wird immer nach dieser Gleichung zerfallen. Die kolloide Selenausscheidung muß also auf einem anderen Zersetzungsprozeß beruhen, der sich mit dem ersteren gleichzeitig abspielt. Den Schlüssel für die Erklärung über das Zustandekommen des Selenhydrosols fand ich schließlich bei der genaueren Verfolgung der Dialyse. Dabei hat sich nämlich gezeigt, daß das Sol, nachdem zu Beginn

der Dialyse selenige Säure und Brom gleichzeitig in ziemlicher Menge ins Außenwasser traten, nach etwa acht Tagen zwar von seleniger Säure gereinigt war, wohl aber noch einige Zeit Brom in deutlich sichtbarer Menge herausdialysieren ließ. Die Befreiung des Sols vom Brom vollzog sich, was somit ganz gut zu beobachten war, in zwei Phasen: zu Beginn der Dialyse wandert Bromion in reichlicher Menge ins Außenwasser, nach acht Tagen fällt die Silberreaktion auf Brom merklich schwächer aus, nach weiteren zwei bis drei Tagen ist auch dieser scheinbar etwas später einsetzende und mit geringerer Geschwindigkeit verlaufende Entbromungsprozeß beendet. Im Außenwasser, das während 24 Stunden nicht erneuert worden war, konnte dann Brom nicht mehr nachgewiesen werden. Aus diesem experimentellen Ergebnis folgerte ich, daß das Brom, das später länger nachdauernd austrat, nicht mehr gleich sein konnte in seinem Charakter dem anfangs in so reichlicher Menge nachgewiesenen Brom. Ich nahm deshalb an, daß die erste Hauptmenge des Broms als Br'-Ion in relativ kurzer Zeit den Dialysator passierte, und daß der zweite kleinere Teil als Hypobromition mit geringerer Wanderungsgeschwindigkeit ins Außenwasser trat.

Der zweite Zersetzungsvorgang des Wasserstoffselenbromids durch Wasser, der zur kolloiden Selenbildung führt, muß dann so vor sich gehen, daß auftreten Selen und Bromwasserstoff und dann als sekundäre Zerfallsprodukte nochmals Bromwasserstoff und unter-

bromige Säure. Ein Bild dieser Prozesse geben vielleicht die folgenden Gleichungen:

1. $H_2SeBr_6 + HOH \longrightarrow Se + 3HBr + HOBr + [Br_2]$
2. $[Br_2] + HOH \longrightarrow HBr + HOBr$

II. $H_2SeBr_6 + 2HOH \longrightarrow Se + 4HBr + 2HOBr$

Aus den Teilgleichungen 1 und 2 folgt die mit II bezeichnete Gleichung, die speziell die Erklärung der Selenausscheidung veranschaulichen soll. Wenn ich diesen Vorgang mit dem ersterwähnten kombiniere (Gleichung I), bei dem als Zersetzungsprodukte nur selenige Säure und Bromwasserstoff auftraten, so kann ich die bei der Zerstörung der Selenbromwasserstoffsäure durch Wasser sich abspielenden Vorgänge in der Schlußgleichung III zusammenfassend so wiedergeben:

I. $H_2SeBr_6 + 3HOH \longrightarrow H_2SeO_3 + 6HBr$
II. $H_2SeBr_6 + 2HOH \longrightarrow Se + 4HBr + 2HOBr$

III. $2H_2SeBr_6 + 5HOH \longrightarrow Se + H_2SeO_3 + 10HBr + 2HOBr$

Dieser komplizierte Zersetzungsprozeß zeigt übrigens evident, wie wichtig es ist, Vorgänge wie den beschriebenen in ihre Phasen aufzulösen und in Teilgleichungen wiederzugeben versuchen, da man eben nur durch ein derartiges Vorgehen sich eine Vorstellung und Erklärung eines Prozesses verschaffen kann. Auch hier würde die Schlußformulierung allein ohne die Teilgleichungen, aus denen sie ja nur resultiert, wertlos sein, da sie ja über

das Wesen des Vorganges nur unvollständig Aufschluß gibt. Nach diesen Auseinandersetzungen wird jetzt auch — und dies macht die Richtigkeit meiner Vorstellung bestimmter — die kolloide Selenbildung erklärlich, die auftrat, als ich die bromwasserstoffsaure Lösung von seleniger Säure (in trockenen Kristallen angewandt) mit Wasser verdünnte. Bei diesem Lösungsprozeß entsteht, wie ich experimentell nachgewiesen habe, Selentetrabromid nach der Gleichung

$$SeO_2 + 4HBr \longrightarrow SeBr_4 + 2H_2O.$$

Dieser Vorgang ist aber auch reversibel, denn es ist bekannt, daß reines, trockenes Selentetrabromid unter dem Einfluß von Wasser zerfällt in selenige Säure und Bromwasserstoff:

$$SeBr_4 + 2H_2O \longrightarrow SeO_2 + 4HBr.$$

Es sind dies zwei entgegengesetzt gleiche Vorgänge, die aber unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen keineswegs zu einem Gleichgewicht führen, sondern vielmehr von den jeweiligen Konzentrations- und Temperaturverhältnissen dirigiert werden.

Tritt beim Verdünnen der bromwasserstoffsauren Lösung von seleniger Säure Selenausscheidung auf, so kann dies nur beruhen auf intermediär gebildetem Wasserstoffselenbromid, das seinerseits über das Selentetrabromid als Zwischenprodukt entstanden ist:

$$SeO_2 + 4HBr \longrightarrow SeBr_4 + [2H_2O]$$
$$+ 2HBr \longrightarrow H_2SeBr_6 + [2H_2O]$$
$$SeO_2 + 6HBr \longrightarrow H_2SeBr_6 + 2H_2O.$$

Diese Gleichungen habe ich praktisch erfüllt, indem ich

1. die selenige Säure in wenig Bromwasserstoff aufnahm, etwas erwärmte, abkühlte und dann erst die tiefdunkle Flüssigkeit mit Wasser verdünnte;

und 2. indem ich die selenige Säure gleich zu Anfang in einer etwas reichlicheren Menge Bromwasserstoff zu einer gleichdunklen Flüssigkeit löste.

Dieses ebenfalls neue Verfahren, zu kolloidem Selen zu gelangen, beruht nach der eben gegebenen theoretischen Erörterung auf dem gleichen Prinzip wie das früher beschriebene. Es ist nach meinem Befinden mit dieser Modifikation etwas sauberer und eleganter.

Diese beiden Methoden zur Darstellung von Selensuspensoid sind gekennzeichnet durch den Einfluß des Wassers auf die bromwasserstoffsaure Lösung des Selentetrabromids, sofern diese mit Wasserstoffselenbromid identisch ist. Diese Erscheinungen sind somit, da es sich dabei um Zerlegungen unter der Mitwirkung des Wassers handelt, zweifellos als hydrolytische Spaltungen aufzufassen. Nach The Svedberg „kann jede hydrolytische Reaktion, bei der eine in dem in Frage kommenden Lösungsmittel sehr schwer lösliche Verbindung entsteht, zur Bildung einer kolloiden Lösung Anlaß geben“ [1]).

Diese Hauptbedingung zur Entstehung eines Sols auf hydrolytischem Wege ist in dem vorliegenden Fall

---

[1]) The Svedberg, Kolloide Lösungen, 1909, S. 256.

gegeben, denn es tritt als in dem umgebenden Medium unlösliches Spaltungsprodukt nur Selen auf.

Meine neue hydrolytische Methode zur Bereitung von Selenhydrosol unterscheidet sich aber trotzdem wesentlich von den bereits bekannten Hydrolyseverfahren. Für diese letzteren ist ein Beispiel par excellence die hydrolitische Spaltung der dreiwertigen Eisen-Chrom- und Aluminiumverbindungen. So werden z. B. die Chloride dieser Metalle hydrolytisch gespalten in die Hydroxyde und Chlorwasserstoffsäure nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} & Cl & & HOH & & HCl & & OH \\ Fe & -Cl & + & HOH & \rightleftarrows & HCl & + & Fe-OH \\ & Cl & & HOH & & HCl & & OH \end{matrix}$$

Die Hydrolyse führt in diesen Fällen rascher oder langsamer, aber jedenfalls immer zu einem Gleichgewicht, das erst gestört wird, wenn man durch Dialyse den Elektrolyt zur Reindarstellung der Sole entfernt.

Ganz anders äußert sich der Einfluß des Wassers bei meiner neuen Hydrolysemethode. Die hydrolytische Spaltung wird da durch die augenblickliche und fortwährende Entfernung eines der Zersetzungsprodukte, des Selens, derart begünstigt, daß die Hydrolyse rasch in diesem Sinne zu Ende verläuft. Auf Grund dessen kann ich auch nicht glauben, daß während dieses Vorganges ein Gleichgewicht in elektrolytischem Sinne, wenn auch nur von ganz kurzer Dauer, hat existieren können. Kolloidchemisch betrachtet mag allerdings in

dem System, das ich in der Gleichung III zum Ausdruck brachte, eine Art Gleichgewicht möglich sein.

Man könnte vielleicht vermuten, daß aus dem Elektrolyt selenige Säure und der hohen Brom- und Hypobromitkonzentration Wasserstoff selenbromig zurückgebildet werden könnte. Dem wäre zu erwidern, daß man zwar aus sublimierten Selenigesäurekristallen und Bromwasserstoff, wie früher erwähnt, Wasserstoffselenbromid erhalten hat, sie aus einer wässerigen Lösung von seleniger Säure und Bromwasserstoff jedoch noch nicht hat bereiten können.

Ungeachtet dessen habe ich einmal angenommen, ein Vorgang in umgekehrtem Sinne der Gleichung III könnte unter Umständen doch möglich sein. Ein solcher Prozeß hätte dann hydrolytische Spaltung des neugebildeten Wasserstoffselenbromids und damit auch eine Anreicherung des Sols an disperser Phase zur Folge haben müssen. Eine Untersuchung mit ungeschütztem Sol war wegen dessen geringer Stabilität nicht durchführbar. Notgedrungen habe ich ein geschütztes Suspensoid verwandt, obwohl ich mir wohl bewußt war, daß ich mit dem Gummi einen Faktor in das System brachte, der dem Ablauf des umgekehrten Vorganges hinderlich sein mußte.

Ich bereitete ein Sol A, indem ich zu 100 ccm einer etwa 1 %igen Gummiarabikumlösung 10 ccm einer frischbereiteten Selenbromwasserstoffsäure zufließen ließ. Nach gutem Durchrühren wurde das Sol sofort in einem Pergamentpapierschlauch dialysiert.

Ein zweites Sol B, das mit den gleichen Mengenverhältnissen und unter denselben Bedingungen hergestellt wurde, brachte ich erst nach sechsstündigem Stehen in den Dialysierschlauch. Das Außenwasser wurde während der Dialyse in bestimmten Zeitintervallen erneuert und auf Selen- und Bromgehalt qualitativ untersucht. Ich habe darüber folgendes notiert:

Sol A			Sol B	
8 h	6 h		8 h	6 h
	kräftige Se-Ausscheidung, ebenfalls viel Br	1. Tag		wie Sol A
Se noch reichlich, ebenfalls Br	wie um 8 h	2. Tag	noch reichlich Se und Br	wie um 8 h
Se-Menge noch nicht merklich, geringer Br	noch kräftige Reaktion auf Br	3. Tag	wie Sol A	wie Sol A
Se-Ausscheidung geringer, aber noch Bodensatz, Br	Flüssigkeit kräftig rosa, Br deutlich	4. Tag	Se-Ausscheidung weniger, aber noch Bodensatz, Br	Flüssigkeit kräftig rosa
kein Bodensatz, rosa, Br	ähnlich wie um 8 h	5. Tag	kein Bodensatz, rosa, Br	etwa wie um 8 h
blaßrot, Br wenig, aber deutlich	leichter Rosaschimmer, Br	6. Tag	Se wie Sol A, Br bedeutend geringer, aber nachweisbar	Flüssigkeit rotgelb
Se nur in Spuren, Br nachweisbar	kein Se, Br in Spuren	7. Tag	Rosaschimmer, Br nachweisbar	keine Se-Reaktion, Br in Spuren
kein Se, Br in Spuren	kein Se, Br in Spuren	8. Tag	kein Se, Br in Spuren	kein Se, Br in Spuren
—	—	9. Tag	—	—

Bei der Verfolgung der Dialyse konnte also kein Unterschied in dem Verhalten der beiden Sole wahrgenommen werden. Ihre Reinigung war in ziemlich der gleichen Zeit beendet. Beim Herausgießen der Sole aus den Dialysierschläuchen war zu beobachten, daß das Sol B einen geringen Bodensatz gebildet hatte, währenddem bei dem Sol A von einer ähnlichen Abscheidung nichts bemerkt werden konnte. Die beiden kolloiden Lösungen wurden filtriert. Sie zeigten dann bei gleicher Schichtdicke — in Reagenzgläsern von 10 ccm Inhalt wurde beobachtet — gleiches Aussehen. besaßen dieselbe Farbe und denselben Schimmer.

Von beiden Solen wurden je 20 ccm in Wägegläser pipettiert und die flüssigen Sole dann gewogen. Nach dem Eindunsten im Schwefelsäureexsikkator wurde wieder gewogen und so die Menge der festen Sole bestimmt.

Die Analysen dieser beiden Selenhydrosole — an späterer Stelle werde ich über diese Selenbestimmungen in organischer Substanz noch einmal berichten — ergaben folgendes:

Sol A	Sol B
Angewandt an flüssigem Sol: 19,9718 g	Angewandt an flüssigem Sol: 20,8381 g
Ergab nach dem Eindunsten an festem Sol: 0,0499 g	Ergab nach dem Eindunsten an festem Sol: 0,0517 g
Gehalt des flüssigen Sols an festem Sol und Schutzkolloid: 0,25 %	Gehalt des flüssigen Sols an festem Sol u. an Schutzkolloid: 0,25 %
Gefunden an Se: 0,0029 g	Gefunden an Se: 0,0025 g
Gehalt des festen Sols an Se: 5,81 %	Gehalt des festen Sols an Se: 4,94 %

Differenz: 0,87 %

Aus dem Analysenresultat des Sols B muß ich entnehmen, daß dieses System während des sechsstündigen Stehens eine Konzentrationserhöhung seiner dispersen Phase, die durch nachdauernde hydrolytische Spaltung hätte vermehrt werden können, nicht erfahren hat. Es scheint vielmehr sogar, daß der gefundene geringere Selengehalt gerade auf das sechsstündige Stehenlassen und die erst später in die Wege geleitete Reinigung zurückzuführen ist, zumal wenn man noch berücksichtigt, daß für Sol B noch etwas mehr Analysensubstanz verwandt ward als für Sol A. Die beträchtliche Differenz in den Resultaten kann aus Versuchsfehlern kaum hergeleitet werden. Ich glaube, daß sie mit der geringen Abscheidung des Sols B im Dialysierschlauch erklärt ist.

Dieser Versuch hat mich in meiner Auffassung über die hydrolytische Spaltung des Wasserstoffselenbromids mit bestärkt. Wenn er auch nicht als entscheidender Beweis angesehen werden kann, so hat er aber auch

jedenfalls keine Momente gezeitigt, die gegen meine oben geschilderte Erklärung sprechen würden.

Kurz erwähnen möchte ich an dieser Stelle noch, daß Wasserstoffselenbromid nach meiner Ansicht in seinem Verhalten zu Wasser eine gewisse Ähnlichkeit mit den Säurechloriden aufweist, die ja bekanntlich ebenfalls eine nahezu vollständige Hydrolyse erfahren. Solche Verbindungen haben, wie man allgemein gefunden hat, das Bestreben, bei ihrer hydrolytischen Zersetzung möglichst besonders beständige Ionen auszusenden (Ostwald). Auch bei der Selenbromwasserstoffsäure ist, wie ich zeigen konnte, deutlich eine derartige Tendenz zu konstatieren.

Der Zersetzungsprozeß, den Wasserstoffselenbromid unter dem Einfluß des Wassers durchmacht, ist, da das Wasser mit seinen Ionen dabei beteiligt ist, zweifelsohne hydrolytischer Natur, wenngleich auch der Zerfall einer Selenbromverbindung, d. i. das Auftreten von elementarem Selen und Brom, als auf Ionenvorgängen beruhend nicht recht verständlich ist.

Wenn man gerade an dieser letzten Vorstellung festhält, erscheint es vielleicht nicht unbegründet, wenn man an eine reduzierende Wirkung des Bromwasserstoffs denkt. Wenn der Bromwasserstoff tatsächlich ein derartiges Reduktionsmittel darstellen würde wie sein Analogon, der Jodwasserstoff, so wäre damit sicher die einfachste Erklärung für den Vorgang gefunden. Dem ist aber nicht so. Der Bromwasserstoff zeigt doch in

dieser Richtung ein ganz anderes Verhalten als der Jodwasserstoff. Zahlreiche diesbezügliche Versuche haben mir dies bestätigt. Während es leicht war, aus einer selenigen Säure mittels Jodwasserstoff, der durch sie mit etwas Salpetersäure aus Jodkaliumlösung freigemacht wurde, kolloide Selenbildung zu erzeugen, gelangen Versuche mit der entsprechenden Bromverbindung nie. Eine derartige Erklärungsweise mit reduzierend wirkendem Bromwasserstoff ist auf Grund seines Charakters nach meiner Ansicht nicht statthaft[1]).

Man wird vielleicht später noch zu anderen Erklärungsmöglichkeiten kommen können. Ob es aber einer nachfolgenden Untersuchung gelingen wird, diesen äußerst komplizierten Zersetzungsvorgang in allen seinen Teilen restlos und sicherer zu deuten, muß mir doch etwas ungewiß erscheinen.

Mein Verfahren zur Darstellung von Selenhydrosol ist nach meiner Ansicht einzureihen in die größere Gruppe der Hydrolysemethoden, wo ihm — da es wenigstens noch bis heute in seiner Art allein dasteht — ein Sonderplatz zugewiesen werden muß.

Mitteilen möchte ich schließlich noch, daß ich versucht habe, die dem Selen nahestehenden Elemente auf ähnliche Weise in ihre kolloiden Formen überzuführen.

---

[1]) In ganz anderem Zusammenhang hat F. Heinrich die Einwirkung von Bromwasserstoff auf selenige Säure untersucht. Eine reduzierende Wirkung des Bromwasserstoffs hat er mit Sicherheit nicht feststellen können (Dissertation, Erlangen 1913).

Ich stellte Wasserstofftellurbromid durch erschöpfende Bromierung von Tellur in Anwesenheit von Bromwasserstoff dar. Alle Verdünnungsversuche dieser Lösung mit Wasser führten zu reichlichen Ausscheidungen von telluriger Säure H_2TeO_3. Kolloides Tellur ist nach dieser Methode nie zu erhalten.

Ein dem Selenbromür ähnliches Verhalten fand sich nur beim Schwefelbromür wieder. Schwefelbromiir in Wasser gegossen sinkt in öligen Tropfen zu Boden. Erst allmählich tritt Zersetzung ein; anfangs entsteht kolloider Schwefel, dann Schwefelmilch und schließlich amorpher Schwefel. Die Zersetzung wird durch Alkalizusatz erheblich begünstigt. In Alkohol löst sich das Schwefelbromür leicht und in ziemlichen Mengen besonders beim Schütteln; auch dabei scheidet sich bald amorpher Schwefel ab. Übergießt man das Schwefelbromür mit etwas Gummiarabikumlösung, bewirkt dann die Zersetzung durch Zusatz von heißem Wasser, so erhält man sofort kolloiden Schwefel, der sich gut filtrieren läßt. Glyzerin läßt sich an Stelle des Gummis mit etwas besserem Erfolg verwenden. Dabei macht sich auch deutlich Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar. Ich habe Schwefelbromür mit konzentriertem Bromwasserstoff und Brom behandelt unter verschiedenen Bedingungen. Eine höher bromierte Schwefelbromverbindung scheint tatsächlich nicht zu existieren. Die Verbindung SBr_4 ist nach Ruf und Winterfeld aus der Literatur zu streichen[1]). Die für Wasserstoffselenbromid so charakte-

ristische Wasserreaktion konnte bei den so behandelten Schwefelverbindungen nicht beobachtet werden.

Ich habe auch noch das Phosphorpentabromid PBr_5 und das Arsentribromid $AsBr_3$ in dieser Richtung untersucht und dabei die Verhältnisse, wie sie beim Selen lagen, in keiner Weise wiedergefunden, was übrigens auch ganz meiner anfänglichen Vermutung entsprach.

Merkwürdig und fast etwas unwahrscheinlich muß es den Forscher anmuten, daß das Selen das einzige Element sein soll, das diese sonderbare Zerfallsreaktion zeigt. Die von mir gegebene Erklärung des Zersetzungsprozesses vermag diese etwas weiter gefaßte Frage im letzten Grunde nicht mitzuerklären. Es liegt in der Natur dieser Sache, daß die vorliegende, erstmalige, in sich abgegrenzte Untersuchung über diese weiteren Beziehungen nicht völlig Klarheit schaffen konnte. Ich wollte zum Schlusse dieser Betrachtung nur hingewiesen haben auf dieses exzeptionelle Verhalten des Selens, das zu ergründen weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben muß.

III. Über die aus Wasserstoffselenbromid bereiteten Selensole. — Ihre Dialyse und quantitative Bestimmung des Selens im geschützten Sol.

Die von mir nach der Hydrolysemethode bereiteten zahlreichen Selensole zeigten — ganz gleichgültig unter welchen Verhältnissen ich Wasserstoffselenbromid her-

[1]) Berichte **36** (1903), 2437.

gestellt hatte — immer all die Eigenschaften und Reaktionen wieder, die aus den Arbeiten früherer Forscher bereits bekannt sind[1]). In dem Abschnitt II habe ich eine Modifikation meines Verfahrens besprochen, die durch eine zweite Darstellung des Wasserstoffselenbromids gegeben war. So wertvoll es dort war, auf einem zweiten Wege kolloides Selen erhalten zu haben, da ja sein Auftreten als Nachweis für die Existenz des Wasserstoffselenbromids angesehen wurde, so unbedeutend war dieses Ergebnis infolge seiner beschränkten experimentellen Verwendbarkeit, die hauptsächlich in der geringen Ausbeute an Wasserstoffselenbromid ihren Grund hatte. Das zur Bereitung meiner Sole verwandte Wasserstoffselenbromid wurde daher ausschließlich nach den früher beschriebenen Angaben Grünewalds[2]) bereitet. Von der Absicht ausgehend, reines und auch von überschüssigem Bromwasserstoff gleichzeitig möglichst befreites Material zur Solbereitung zu verwenden, bin ich dazugekommen, Wasserstoffselenbromid in kristallisiertem Zustande auf seine kolloidbildende Tauglichkeit zu untersuchen. Die prachtvoll dunkelroten Kristalle, die sich aus dem Reaktionsgemisch, einer tiefbraunen Flüssigkeit, nach einigem Stehenlassen freiwillig ausschieden, habe ich wiederholt in Bromwasserstoff umkristallisiert und dann im Exsikkator getrocknet. Dieses frisch bereitete Wasser-

[1]) l. c.

[2]) Dissertation, Erlangen 1913.

stoffselenbromid löste sich in der Tat in Wasser leicht und restlos unter Bildung des typischen Selenhydrosols. Als der Versuch nach relativ kurzer Zeit wiederholt ward, fand man, daß ein geringer unzersetzlicher Teil als Bodensatz zurückgeblieben war, der allerdings nach mechanischem Zerkleinern bisweilen noch teilweise in Lösung gebracht werden konnte. Kristallisiertes Wasserstoffselenbromid ist derart unbeständig und leicht zersetzlich, daß es sich zur Herstellung kolloider Selenlösungen — so bequem und elegant seine Verwendung in festem Zustand auch wäre — leider nur kaum benützen läßt. Eine Analyse der Kristallmasse ergab für den Selengehalt trotz sorgfältiger Aufbewahrung folgendes beträchtlich zu hoch liegendes Resultat:

Angewandt an H_2SeBr_6: 1. 2,3251 g; 2. 2,5007 g
Gefunden an Selen: 1. 0,4903 g; 2. 0,5358 g
Berechnet für Selen: 1. 0,3284 g; 2. 0,3532 g
Differenz der Analyse: 1. + 0,1619 g; 2. + 0,1826 g

Gehalt an Selen (berechnet): 14,00 %
Gehalt an Selen (gefunden): 1. 21,09 %; 2. 21,40 %.

Wasserstoffselenbromid, das man als klare, schwere Flüssigkeit durch Lösen der Kristalle in wenig Bromwasserstoff leicht erhielt, erwies sich als recht haltbar, wenn man sie nur dunkel und gut verschlossen aufbewahrte. Eine Bestimmung ihres Selengehaltes, die gleich nach ihrer Herstellung vorgenommen wurde, differierte nicht wesentlich von dem Resultat einer etwa vier Wochen später ausgeführten Analyse.

Ob man nun beim Einleiten der Hydrolyse Wasserstoffselenbromid der Schutzkolloidlösung zugibt oder umgekehrt auf Wasserstoffselenbromid die Schutzkolloidlösung gießt, dürfte im Effekt ziemlich gleich sein. Ich habe wenigstens, ohne einen Unterschied bemerkt zu haben, auf die eine wie auf die andere Art Sole bereitet. Viel wichtiger ist jedoch, durch kräftiges Umrühren für eine innige Mischung und Durchsetzung der beiden Komponenten Sorge zu tragen. Ein längeres Einwirken des Wasserstoffselenbromids auf eine unverhältnismäßig kleine Menge Schutzkolloidlösung, wie das bei einer abgestuften, nur langsam zunehmenden Verdünnung der Fall wäre, ist vor allem zu vermeiden. Der Zersetzungsprozeß muß vielmehr durch eine rasch gesteigerte Verdünnung in möglichst kurzer Zeit durchgeführt werden.

Über den Einfluß verschiedener Elektrolyte auf Wasserstoffselenbromid habe ich einige orientierende Versuche angestellt. Wasserstoffselenbromid wurde von den verdünnten Elektrolytlösungen ebenfalls leicht hydrolytisch gespalten. Die Solen, die ich z. B. mit verdünntem Ammoniak, Natronlauge und Schwefelsäure hergestellt hatte, waren sich im Aussehen ziemlich ähnlich. Sie waren alle etwas blaustichig und koagulierten nach und nach, gewöhnlich schon innerhalb weniger Minuten. Es hatte in diesem Zusammenhang kein Interesse — dies wäre Gegenstand einer Spezialuntersuchung —, Erhebungen über den solzerstörenden Einfluß der einzelnen Ionenarten anzustellen.

Bemerkenswert war, daß eine konzentrierte, wasserfreie Schwefelsäure auf Selenbromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht im geringsten zersetzend wirkte. Beim Erwärmen trat ohne Selenausscheidung unter Entweichen von Bromdämpfen Zerstörung ein. In theoretischer Hinsicht ist diese Reaktion besonders bedeutsam. Sie erhärtet die hydrolytische Auffassung des Solbereitungsprozesses.

Leicht gelang auch auf diesem hydrolytischen Wege die Darstellung eines Alkosols des Selens. Wasserstoffselenbromid wurde mit etwas Alkohol versetzt. Beim Schütteln entstand sofort ein etwas dunkelrotes Selensol, das allerdings bald einen Stich ins Bläuliche zeigte und beim Kochen rasch und vollständig koagulierte.

Ganz ähnlich war die Einwirkung einer wässerigen Lösung von Glyzerin. Die damit bereiteten Sole waren jedoch bei weitem beständiger. Einige Reagenzglasproben hatten nach drei Wochen nur Spuren eines Bodensatzes gebildet, die, wenigstens öfters, beim Schütteln wieder kolloid in Lösung gingen. Die Abscheidungen der ungeschützten Sole waren dagegen immer vollkommen irreversibel.

Haltbare, nach meiner Methode bereitete Selenhydrosole habe ich unter Verwendung von Gummiarabikum als Schutzkolloid dargestellt. Benutzt wurde ein reiner Gummiarabikum der Firma C. H. Burk, Stuttgart. Sein Aschengehalt ward auf Grund mehrerer Analysen zu 3,10 % gefunden. Die Sole wurden in der Regel

mit Mengen von 100 ccm einer etwa 1 %igen Gummilösung bereitet. Ich verfuhr so, indem ich 10 g Gummiarabikum in einem Meßkolben mit Wasser von Zimmertemperatur ansetzte und die Flüssigkeit dann nach anfänglichem öfteren Schütteln stehen ließ. Nach etwa 24 Stunden war der Gummi vollkommen und wasserklar in Lösung gegangen. Die Flüssigkeit wurde jetzt auf 1000 ccm aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und nach einigem Stehenlassen durch ein sehr feinmaschiges Tuch und schließlich noch einmal durch Watte filtriert. Es ist bekannt, daß man auf diesem Wege eine Lösung von der genau gewünschten Konzentration nicht erhalten kann. Der Grund hierfür liegt hauptsächlich in dem wechselnden Wassergehalt und in den mitunter nur aufquellbaren und nicht löslichen Teilen des Gummi. O. Fromm empfiehlt deshalb, wenn es sich um die Herstellung genauprozentiger Gummilösungen dreht, ihre Konzentration durch Bestimmungen des spezifischen Gewichts zu ermitteln[1]).

Für meine Zwecke war es vollkommen hinreichend, die Schutzkolloidlösungen wie oben angegeben zu bereiten.

Mit derart hergestellten Gummilösungen habe ich die Zersetzung von Wasserstoffselenbromid vorgenommen. Die entstandenen Sole wurden sofort durch Dialyse gereinigt. Verwandt habe ich zu dem Zwecke anfangs den alten Grahamschen Dialysator und dann auch mit

[1]) Z. f. analyt. Chemie 40 (1901), 145.

recht gutem Erfolg die Pergamentpapierschläuche der Firma Brandegger, Stuttgart. Kleinere Proben wurden auch in den von Schleicher & Schüll in den Handel gebrachten Dialysierhülsen gereinigt.

Auf einem Dialysierapparat, der vor Jahren in dem Tübinger Universitätslaboratorium in Gebrauch war, hat mich Herr Dr. K. Haas, Stuttgart aufmerksam gemacht. Nach den Angaben, die ich dem genannten Herrn verdanke, habe ich mir eine derartige Dialysiervorrichtung anfertigen lassen. Sie bestand aus zwei zylindrischen, etwa 200 ccm Flüssigkeit fassenden Gefäßen, die, durch eine Pergamentpapierwand getrennt, mit ihren plangeschliffenen Rändern gegeneinandergedrückt werden konnten. Der Apparat konnte noch, was jedoch öfters gar nicht nötig war, mit einem Gummiring gedichtet werden. Die Gefäße waren in einem Holzgestell zwischen zwei Widerlagern montiert, von denen das eine, durch eine Holzschraube bewegliche, dem anderen feststehenden genähert werden konnte. Die beiden Behälter waren mit je zwei Ansatzröhren versehen. Der eine war zur Aufnahme der zu reinigenden Flüssigkeit bestimmt, während dem in dem anderen das Außenwasser durch ständigen Zu- und Abfluß elektrolytfrei gehalten werden konnte.

Der Apparat sollte durch die fließende Wässerung eine bedeutend raschere Reinigung des Sols gestatten. In der Tat erwies sich schon nach dreitägiger Dialyse das Außenwasser, das über Nacht nicht erneuert worden

war, völlig frei von Elektrolyten. Als ich dann aber das so rein befundene Sol ausfließen ließ in einen Pergamentpapierschlauch und es zur Kontrolle erneut 12 Stunden gegen Wasser dialysierte, ergab eine abermalige Außenwasseruntersuchung, daß das Kolloid noch bei weitem nicht gereinigt war, da sich noch massenhaft Selen und Brom nachweisen ließ. Das Sol wurde erst nach weiterem drei- bis viertägigen Dialysieren im Pergamentschlauch als elektrolytfrei erhalten. Der Versuch wurde verschiedene Male wiederholt; immer ergab sich dasselbe Resultat. Dies dürfte in folgendem seine Erklärung haben:

Die an der Pergamentpapiermembran zunächst anliegende Schicht des Selenhydrosols wurde in kurzer Zeit von dem Elektrolyten gereinigt. Das Außenwasser zeigte deshalb bald nur noch eine äußerst geringe Tension, in die vom Elektrolyt freigewordene Zone mit neuen Teilen einzudringen. Die Folge davon war, daß die von der Scheidewand entfernter liegenden ungereinigten Schichten eben wegen dieser dazwischenliegenden elektrolytfreien von dem reinigenden Außenwasser überhaupt nicht mehr erreicht werden konnten. Eine vollkommene Reinigung war somit nicht möglich. Die in der kolloiden Lösung angenommenen Schichten sind nun natürlich nicht scharf abgegrenzte, sie gehen vielmehr langsam ineinander über. Dieser Umstand und der, daß auch den kolloiden Lösungen ein wenngleich geringes Diffusionsvermögen zukommt, läßt in genügend

langer Zeit auch mit dieser Vorrichtung eine Reinigung möglich erscheinen. Die völlige Reinigung eines Sols in einem derartigen Apparat und anderen ähnlich konstruierten mit relativ kleiner Dialysiermembran und fließender Wässerung ist praktisch nur dann durchführbar, wenn man in dem Kolloid durch einen Rührer für eine mäßige Bewegung sorgt. Für eine Abänderung meines Apparates in diesem Sinne habe ich mich anderer Bedenken wegen nicht entschließen können.

Die quantitative Bestimmung des Selens in meinen mit Gummi geschützten Selenhydrosolen geschah folgendermaßen:

10—20 ccm der kolloiden Lösung wurden im Wägeglas abgewogen. Die so bestimmte Menge des flüssigen Sols wurde im Schwefelsäureexsikkator eingedunstet. Das Wägeglas wurde darauf wieder gewogen, um die anzuwendende Menge des festen Sols zu ermitteln. Dieses ließ sich nun glücklicherweise im Wägeglas, das auf das Wasserbad gestellt wurde, mit konzentrierter Salpetersäure ohne weiteres sehr leicht zerstören. Das Aufschließen unter Druck im Einschmelzrohr, wie das z. B. C. Paal mit seinen Schutzkolloiden vornehmen mußte[1]), erwies sich bei der Verwendung dieser etwa 1%igen Gummilösungen als unnötig. Wurde eine konzentriertere Gummilösung verwandt — ich habe Sole in einem Gummischleim (1 : 2) bereitet —, so war zur

[1]) C. Paal und C. Koch, Berichte 38 (1905), S. 528.

Zerstörung des Schutzkolloids ein einfaches Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure längst nicht mehr ausreichend. Auch ein wiederholtes Eindampfen mit rauchender Salpetersäure würde da, auch wenn die selenige Säure eine derartige Prozedur, ohne Verluste zu erleiden, zuließ, wie ich mich durch Versuche überzeugen konnte, nicht mehr zum Ziele führen. In Fällen wie in den vorliegenden zerstört jedoch die Salpetersäure die festen Sole bei gelindem Erwärmen sehr rasch; die entstandenen Lösungen der selenigen Säure sind vollkommen farblos und wasserhell. Die Flüssigkeit wird jetzt aus dem Wägeglas in ein Becherglas gegossen und dann sehr langsam auf nicht siedendem Wasserbad eingedampft, jedoch, wie ich es vorgezogen habe, nicht ganz zur Trockene. Die stark eingeengte, noch Salpetersäure enthaltende selenige Säure wird alsdann mit Wasser ziemlich stark verdünnt. In dieser Flüssigkeit, der noch einige Tropfen verdünnte Chlorwasserstoffsäure zugegeben waren, schied ich darauf das Selen mit ziemlich verdünntem Hydrazinsulfat ab.[1]) Die Reduktion ward auf dem Wasserbad vorgenommen. Vor dem Filtrieren durch den Goochtiegel wurde jedoch kurz vorsichtig aufgekocht. Das Filtrat und die Waschwasser waren völlig farblos. Wären Teile des Gummis unzerstört geblieben, so hätte sich dessen schützende Wirkung dabei sicher

[1]) P. Jannasch, Berichte **31** (1898), 2377; Z. f. anorg. Chemie **41** (1904), 297.

an einem rötlichen Schimmer erkennen lassen. Dies war jedoch nicht der Fall; das Filtrat wie auch die Waschwasser erwiesen sich vielmehr bei der Untersuchung als selenfrei. Das Selen wurde bei 110° C getrocknet und dann zur Wägung gebracht. Der Gehalt eines Sols wurde in mindestens zwei, mitunter auch in drei bis vier Proben ermittelt. Da diese Bestimmungen untereinander hinreichend stimmten, dürften die Analysenresultate als zuverlässig angesehen werden. Eine sichere Kontrolle war nicht möglich, da eben die im Selenhydrosol enthaltene Selenmenge auch bei bekanntem Gehalte der Selenbromwasserstoffsäure sich rechnerisch nicht feststellen ließ. Wie ich bereits im ersten Teil meiner Arbeit erwähnte, hat kürzlich Jul. Meyer gegen einige in der Literatur empfohlene Bestimmungsmethoden des Selens Bedenken geltend gemacht[1]). Auf Grund der zahlreichen von mir ausgeführten Selenanalysen möchte ich mich hierzu folgendermaßen äußern:

Die Flüchtigkeit der selenigen Säure besonders in Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure ist schon lange und hinreichend bekannt. Man hat darauf selbstverständlich Rücksicht zu nehmen und wird deshalb in praxi auch nie eine selenige Säure mit konzentrierter Salzsäure zur Trockene eindampfen. Die Anwesenheit der Salpetersäure hat keine Störungen zur Folge. Die Salpetersäure ist nur insofern von Nachteil, als sie mehr von

[1]) Z. f. anal. Chemie **53** (1904), 145.

dem Reduktionsmittel verbraucht. Wenn man diesen Tatsachen Rechnung trägt, lassen sich diese Verluste an Selen mindestens auf minimale Mengen reduzieren. Der von A. Gutbier ausgearbeiteten Methode haftet sogar, wie seine mitgeteilten Versuchsreihen zeigen, dieser Fehler nicht an, da die von ihm gefundenen Selenwerte im Durchschnitt sogar etwas zu hoch und nur bei wenigen Bestimmungen zu niedrig ausfielen[1]). C. Paal hat übrigens bei seinen Selenbestimmungen die stark salpetersaure Lösung auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft; über Verluste an Selen teilt er nichts mit[2]). Diese halte ich jedoch bei einer derartigen Behandlung der selenigen Säure für recht wohl möglich, und ich würde in solchen Fällen die Methode von Frerichs[3]) oder die von R. Lyons und F. Shinn[4]) entschieden vorziehen. Die Substanz wird nach den beiden letzteren Verfahren mit Salpetersäure in Anwesenheit von salpetersauren Metallsalzen zerstört und das Selen aus den entstandenen Seleniten bestimmt.

Das von Jul. Meyer empfohlene teilweise Neutralisieren der Salpetersäure mit Ammoniak und das darauffolgende Zugeben von etwas Salzsäure habe ich bei einigen meiner später ausgeführten Analysen angewandt.

---

[1]) l. c.

[2]) l. c.

[3]) Arch. d. Pharmazie 240, 656.

[4]) Journal of the American chemical society 24, 1087.

Ich habe diesen in der analytischen Chemie ja öfters gern geübten Kunstgriff für praktisch befunden.

Was die Selenverluste angeht, die nach J. Jannek[1]) bei der Reduktion durch die Stickstoffentwicklung leicht verursacht werden können, so verläuft nach meinen Beobachtungen die Zerstäubung mit einem zweckentsprechend verdünnten Hydrazinsulfat nicht so wild, als daß man die Analyse nicht auch in einem eventuell mit Uhrglas bedeckten Becherglas ausführen könnte.

Einige der von mir ausgeführten Analysen sollen als Belege hier mitgeteilt werden:

I. Analyse eines nach A. Gutbier durch Reduktion der selenigen Säure mit Hydrazinhydrat gewonnenen geschützten Selenhydrosols.

Angewandt: selenige Säure.

Ihr Gehalt an Selen war 10 %, an Gummiarabicum 1 %.

1. 30 ccm Sol wurden in einer Porzellanschale im Schwefelsäureexsikkator eingedunstet. Zum Rückstand wurden abermals 30 ccm Sol gegeben und eingedunstet.

Das feste Sol bildete dunkelrote, glänzende, schellackähnliche Blättchen, die vollkommen und äußerst leicht reversibel waren.

Angewandt an festem Sol: 0,0451 g
Gefunden an Selen: 0,0313 g
Gehalt des festen Sols an Selen: 69,40 %

[1]) J. Jannek, Z. f. anorg. Chemie 83 (1913), 51.

2. 20 ccm Sol wurden im Wägeglas eingedunstet.
Angewandt an flüssigem Sol: 20,8197 g
Angewandt an festem Sol: 0,0511 g
Gefunden an Selen: 0,0376 g
Gehalt des flüssigen Sols an Selen: 0,18 %
Gehalt des festen Sols an Selen: 73,58 %

3. 20 ccm Sol wurden im Wägeglas eingedunstet.
Angewandt an flüssigem Sol: 20,8369 g
Angewandt an festem Sol: 0,0515 g
Gefunden an Selen: 0,0379 g
Gehalt des flüssigen Sols an Selen: 0,18 %
Gehalt des festen Sols an Selen: 73,69 %.

II. Analyse eines nach der Hydrolysemethode bereiteten geschützten Selenhydrosols.

Der Gehalt des Wasserstoffselenbromids an Selen war 9,20 %.

Die Gummilösung war annähernd 1 %ig.

Angewandt wurden 10 ccm H_2SeBr_6.

Von dem Sol wurden je 5 ccm eingedunstet; das feste Sol war vollkommen reversibel.

Angewandt an flüssigem Sol: 1. 4,9552 g; 2. 5,0096 g
Angewandt an festem Sol: 1. 0,0566 g; 2. 0,0568 g
Gefunden an Selen: 1. 0,0030 g; 2. 0,0028 g
Gehalt des festen Sols an Selen: 1. 5,30 %; 2. 4,93 %.

III. Analyse eines nach der Hydrolysemethode bereiteten, mit Carrageen geschützten Selenhydrosols[1]).

Zur Bereitung wurden verwandt 20 ccm Wasserstoffselenbromid; sein Gehalt an Selen betrug 9,20 %. Das feste Sol ließ sich auch in diesem Falle mit konzentrierter Salpetersäure leicht zerstören.

In einer Glasschale wurden nach und nach etwa 50 ccm des Sols eingedampft. Das feste rotbraune Sol war reversibel.

1. Angewandt an festem Sol: 0,0485 g
   Gefunden an Selen: 0,0035 g
   Gehalt an Selen: 7,20 %.
2. Angewandt an festem Sol: 0,0512 g
   Gefunden an Selen: 0,0038 g
   Gehalt an Selen: 7,39 %.

IV. Analyse eines nach der Hydrolysemethode bereiteten Selenhydrosols.

Das benutzte Wasserstoffselenbromid enthielt 8,5 % Selen. Die Gummilösung war wieder annäherd 1 %ig. Es wurde versucht, in 100 ccm der Gummilösung möglichst viel Wasserstoffselenbromid einzutragen. Dabei zeigte sich, daß die maximale zufügbare, noch nicht Koagulation bewirkende Menge des Wasserstoffselenbromids keine beträchtliche sein durfte. Einige der

[1]) Herrn A. Wolf, der mir die von ihm selbst bereitete, hervorragend stabile Carrageenlösung freundlichst zur Verfügung stellte, sage ich auch an dieser Stelle verbindlichsten Dank.

scheinbar beständigen Sole koagulierten nachträglich während der Dialyse und schieden im Dialysator Selen aus. Auch durch wiederholtes Filtrieren waren diese Sole vor weiterer Zerstörung nicht mehr zu retten.

Das Sol, das den größten Zusatz an Wasserstoffselenbromid auch nach der Reinigung aushielt, wurde untersucht. Von dem festen Sol, das durch Eindunsten einer größeren Menge des flüssigen erhalten worden war, wurden Analysenproben abgewogen.

1. Angewandt an festem Sol: 0,0530 g
   Gefunden an Selen 0,0044 g
   Gehalt des festen Sols an Selen: 8,35 %.
2. Angewandt an festem Sol: 0,0875 g
   Gefunden an Selen: 0,0078 g
   Gehalt des festen Sols an Selen: 8,91 %.

Wenn auch auf dem von mir benutzten hydrolytischen Wege Selensole mit hohem Gehalt an Selen nicht hergestellt werden konnten, so muß doch bemerkt werden, daß sie hinsichtlich ihrer Stabilität den nach A. Gutbier durch Reduktion bereiteten keineswegs nachstehen.

C. Ergebnis.

I. Es wurde eine Anzahl neuer Hexabromoseleneate dargestellt. Die Bereitung weiterer Anlagerungsverbindungen mit komplizierteren Ammoniumbasen erwies sich als unmöglich.

II. Unter dem Einfluß des Wassers auf einige der Hexabromoseleneate wurde das Auftreten von kolloidem Selen beobachtet.

III. Die Bildung des kolloiden Selens war auf den Zerfall des Wasserstoffselenbromids durch Wasser zurückzuführen.

IV. Diese Reaktion führte zu der neuen hydrolytischen Methode, Selenhydrosol zu bereiten.

Robert Noske, Borna-Leipzig, Großbetrieb für Dissertationsdruck.

Lebenslauf.

Verfasser wurde am 18. Juli 1890 in Darmstadt geboren. Nach Absolvierung des dortigen Realgymnasiums bezog er S.-S. 1909 die Technische Hochschule ebendaselbst, um sich dem Studium der Chemie zu widmen. Seine Studien setzte er fort im W.-S. 1910/11 an der Universität München, von S.-S. 1911 bis S.-S. 1913 an der Universität Straßburg (Els.), wo er das Verbandsexamen ablegte, vom S.-S. 1913 bis S.-S. 1914 an der Technischen Hochschule Stuttgart. Am 20. Juli 1914 bestand er an der Universität Tübingen die mündliche Doktorprüfung.